

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-110646

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

G03G 5/05
C09D167/03

(21)Application number : 06-245925

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 12.10.1994

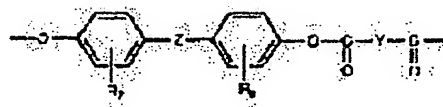
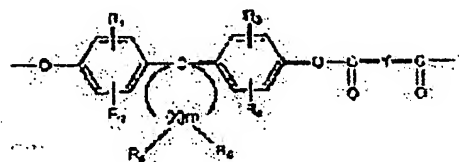
(72)Inventor : OWAKI TAKAMASA
KISHIMOTO SOICHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the gelling of a coating soln. and the crystallization of a resin binder and to improve the adhesion of a photosensitive layer to the substrate, the mechanical strength and printing resistance of the photosensitive layer by using polyarylate having specified structural units as the resin binder forming the photosensitive layer.

CONSTITUTION: Polyarylate having structural units represented by formulae I, II is used as a resin binder forming a photosensitive layer on an electrically conductive substrate. At this time, the mol fraction between the structural units represented by the formulae I, II is regulated so as to satisfy $0.05 \leq I/(I+II) \leq 1.00$ and an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.25-1.00 is imparted. In the formulae I, II, each of R1-R4, R7 and R8 is H, halogen, etc., independently X is C of corresponding valence having Hs or alkyls, (m) is an integer of 4-7, each of R5 and R6 is H or 1-6C alkyl, Y is phenylene, biphenylene, etc., and Z is a single bond, O, S, etc.



II.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-110646

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 1			
C 0 9 D 167/03	P L D			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-245925

(22) 出願日 平成6年(1994)10月12日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 大脳 隆正

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岸本 聡一郎

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【構成】 導電性基板上に感光層を設けた電子写真感光体において、感光層を形成するバインダー樹脂が特定の構造単位を有するポリアリレートであって、インヘレント粘度 ($\eta_{inh.}$) が0.25~1.00 (溶媒としてテトラクロロエタンを用い、バインダー樹脂の濃度を1.0 g/dlとし、25℃で測定) である電子写真感光体。

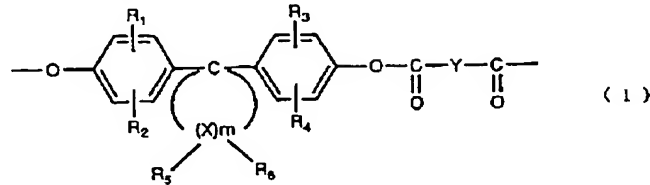
【効果】 感光層の作製時に塗工液がゲル化したり、感光層内におけるバインダー樹脂が結晶化したりすることがなく、感光層と下地との密着性が良好で感光層が機械的強度に優れて耐刷性が良好で、長時間にわたって優れた電子写真特性を維持し得る。

【特許請求の範囲】

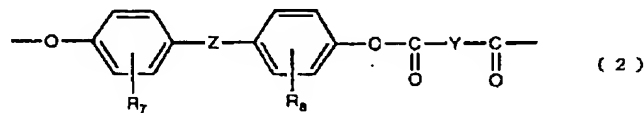
【請求項1】 導電性基板上に感光層を設けた電子写真感光体において、感光層を形成するバインダー樹脂が下記式(1)及び式(2)で示される構造単位を有するポリアリレートであって、これら式(1)及び式(2)で示される構造単位のマール分率が $0.05 \leq [(1) / *$

*{(1)+(2)}] ≤ 1.00を満足し、かつ、インヘレント粘度(η_{inh})が0.25~1.00(溶媒としてテトラクロロエタンを用い、バインダー樹脂の濃度を1.0g/dlとし、25℃で測定)であることを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



【化2】



(式(1)中、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~4のアルキル基から選ばれ、 X は相当する価数の水素原子又はアルキル基を有する炭素原子を表し、 m は4~7の整数を表し、 R_7 及び R_8 は各々 X に関して個別に選択されてよく、独立に水素原子及び炭素数1~6のアルキル基から選ばれ(ただし、 R_7 及び R_8 は少なくとも1つの X 原子上に結合している)、 Y は、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、炭素数3~7の環状炭化水素基からなる群から選ばれる。また、式(2)中、 R_7 及び R_8 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4アルキル基から選ばれ、 Z は、単結合、酸素原子、硫黄原子、炭素数1~12のアルキレン基、アルキリデン基、フェニルアルキリデン基からなる群から選ばれ、 Y は、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、炭素数3~7の環状炭化水素基からなる群から選ばれる。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、長時間にわたって優れた電子写真特性を維持し得る電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真用の感光体としては、積層型の電子写真感光体と単層型の電子写真感光体が知られており、積層型の電子写真感光体においては、導電性基板上に露光により電荷を発生させるための電荷発生層と電荷を輸送するための電荷輸送層とが積層された少なくとも2層よりなる感光層が形成されており(前記二層が逆になったものを逆層型といい、本発明においてはこれも積層型電子写真感光体という)、単層型の電子写真感光体においては、導電性基板上に、電荷発生物質と電荷輸送

物質がバインダー樹脂に分散した単一層からなる感光層が形成されている。

【0003】電子写真感光体の感光層(単層型の電子写真感光体においては感光層、積層型の電子写真感光体においては特に電荷輸送層)のバインダー樹脂としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノール-Aと略称する。)を原料としたポリカーボネート樹脂が広く利用されている。ビスフェノール-Aを原料としたポリカーボネート樹脂は、電荷輸送物質との相溶性が良好であるので、これをバインダー樹脂とした感光層を有する電子写真感光体は電気特性が良好であり、また比較的機械的強度が大きいという特徴を有している。

【0004】しかしながら、バインダー樹脂としてビスフェノール-Aを原料としたポリカーボネート樹脂を用いて感光層を形成した場合には、以下に示すような問題があることが明らかになった。

(1)感光体作成時において、下地に感光層を塗布する際、使用する溶媒によっては塗工液がゲル化したり、感光層内で樹脂が結晶化することがあった。そして、塗布層においてゲル化した部分や結晶化した部分では、光減衰がなく、電荷は残留電位となって残り、画質上ディフエクトとなって出現する。

(2)通常、負帯電型の電子写真感光体の場合、ビスフェノール-Aを原料としたポリカーボネート樹脂を用いた感光層は、下地との密着性が悪いため、剥離し易かったり、表面硬度が不足しているため、傷ついたり、表面が摩耗して耐刷寿命が短くなるという問題があった。ここで意味する下地とは、積層型感光体の場合では電荷発生層を、逆層型の感光体では導電性基板を、単層型の感光体では導電性基板を指す。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような実状に鑑

み、本発明の課題は、電子写真感光体の作製時に塗工液がゲル化したり、感光層内におけるバインダー樹脂が結晶化したりすることがなく、感光層と下地との密着性が良好で、感光層が機械的強度に優れていて耐刷性が良好で、長期間にわたって優れた電子写真特性を維持し得る電子写真感光体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、感光層のバインダー樹脂として特定の構造単位を含むポリアリレートを用いると、前述のような電子写真感光体に認められる問題を解決することができるという知見を得、これら知見に基づいて、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、導電性基板上に感光層を設けた電子写真感光体において、感光層を形成するバインダー樹脂が式(1)及び式(2)で示される構造単位を有するポリアリレートであって、これら式(1)及び式(2)で示される構造単位のもル分率が

$$0.05 \leq \left\{ \frac{(1)}{(1) + (2)} \right\} \leq 1.00$$

を満足し、かつ、インヘレント粘度($\eta_{inh.}$)が0.25~1.00であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0008】〔式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~4のアルキル基から選ばれ、Xは相当する価数の水素原子又はアルキル基を有する炭素原子を表し、mは4~7の整数を表し、R₁及びR₂は各々Xに関して個別に選択されてよく、独立に水素原子及び炭素数1~6のアルキル基から選ばれ(ただし、R₁及びR₂は少なくとも1つのX原子上に結合している)、Yは、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、炭素数3~7の環状炭化水素基からなる群から選ばれる。また、式(2)中、R₁及びR₂は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4アルキル基から選ばれ、Zは、単結合、酸素原子、硫黄原子、炭素数1~12のアルキレン基、アルキリデン基、フェニルアルキリデン基からなる群から選ばれ、Yは、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、炭素数3~7の環状炭化水素基からなる群から選ばれる。〕

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真感光体の感光層を形成するバインダー樹脂として用いられるポリアリレートにおいて式(1)及び式(2)に示す構造単位を有するポリアリレートである。

【0010】式(1)に示す構造単位を構成する1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルキルシクロアルカンの具体例としては、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5, 5-ジメチル-シクロヘキサ

ン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-4-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-エチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロペンタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサンなどが挙げられる。これらのうち、1種類もしくは2種類以上共重合して用いてもよい。この中で、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサンを用いることが特に好ましい。1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルキルシクロアルカンの製造方法は、特開平2-88634号公報に詳細に述べられている。

【0011】式(2)で示される構造単位を構成するための原料である二価フェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)

10

20

30

40

50

ル)シクロヘキサン、2、2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1、1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1、1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン、1、1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1、1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)イソブタン、1、1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ヘブタン、1、1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-1-フェニルメタン、1、1-ビス(2-tert-アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3、5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2、2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3、5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3、5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3、5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3、5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)プロパン、2、2-ビス(3、5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2、2-ビス(3、5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1-フェニル-1、1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、1、1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3、3、5-トリメチルシクロヘキサン、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロ-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4、4'-ジヒドロキシビフェニル、4、4'-ジヒドロキシ-3、3'-ジメチルビフェニル、4、4'-ジヒドロキシ-2、2'-ジメチルビフェニル、4、4'-ジヒドロキシ-3、3'-ジシクロヘキシルビフェニル、4、4'-ジヒドロキシ-3、3'-ジフルオロビフェニル、3、3'、5、5'-テトラメチル-4、4'-ジヒドロキシビフェニル、4、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ビスフェノールフローレンなどが挙げられる。これらの二価フェノールは、1種類で用いることもできるし、2種類以上で併用することも可能である。中でも、特に好ましくは、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2、2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフ

ェニル)プロパンが挙げられる。

【0012】式(1)及び式(2)で示される構造単位を有するポリアリレートを製造する際に用いられる二価のカルボン酸を例示すると、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、4、4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、ビス(p-カルボキシフェニル)アルカン、4、4'-ジカルボキシフェニルスルホン、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。これらの二価のカルボン酸は、1種類で用いることもできるし、2種類以上を併用することも可能である。

【0013】また、式(1)及び式(2)で示される構造単位を有するポリアリレートにおいて、これらの構造単位のモル分率が $0.05 \leq \{(1) / \{(1) + (2)\}\} \leq 1.00$ を満足するものである。 $\{(1) / \{(1) + (2)\}\}$ が0.05未満では、本発明の効果が得られず、塗工液のゲル化や感光層又は電荷輸送層の結晶化等の防止及び耐刷寿命の向上が達成されず、また下引層との密着性が悪くなるので好ましくない。

【0014】上記ポリアリレートのインヘレント粘度(η_{inh})は0.25~1.00(溶媒としてテトラクロロエタンを用い、バインダー樹脂の濃度を1.0g/dlとし、25℃で測定)である。インヘレント粘度が0.25未満では機械的強度が低く、このポリアリレートをバインダー樹脂とする層の表面強度が不足し、感光体が摩耗して耐刷寿命が短くなる。一方、インヘレント粘度が1.0を超えるとポリアリレートの溶液粘度が上昇し、溶液塗工法による感光体製造が困難になることがある。

【0015】上記ポリアリレートの製造方法としては、前述した二価のカルボン酸ハライドと二価のフェノールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法(A. Conix Ind. Eng. chem. 51 147 1959年、特公昭37-5599号公報)、二価のカルボン酸と二価のフェノールを無水酢酸の存在下で加熱する熔融重合法、二価のカルボン酸と二価のフェノールをジアリルカーボネートの存在下で加熱する熔融重合法(特公昭38-26299号公報)、水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた二価のカルボン酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめた二価のフェノールとを混合する界面重合法(W. M. EARECKSON J. Poly. Sci. XL399 1959年、特公昭40-1959号公報)等公知の方法が挙げられ、特に界面重合法が好適に採用される。

【0016】界面重合法における製造方法をさらに説明すると、前記した二価フェノールのアルカリ水溶液を調製し、続いて、重合触媒、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三級アミン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモ

ニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩などを添加する。一方、水と相溶せず、かつポリアリレートを溶解する様な溶媒、例えば塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどの塩素系溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系炭化水素などに二価のカルボン酸ハライドを溶解させた溶液を先のアルカリ溶液に混合し、25℃以下の温度で1時間～5時間攪拌しながら反応を行うことによって所望のポリアリレートを得る。ここで用いることができるアルカリには、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等がある。

【0017】上記ポリアリレートの分子量を調節する方法としては、界面重合方法に限らず、重合時に一官能の物質を添加して行うことができる。ここで言う分子量調節剤として用いられる一官能物質としては、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノールなどの一価フェノール類、安息香酸クロライド、メタンスルホンクロライド、フェニルクロロホルメートなどの一価酸クロライド類が挙げられる。

【0018】本発明においては上記のような特定のポリアリレートをバインダー用の樹脂として用い感光層を形成する。感光層の形成方法としては通常の方法が用いられ、なんら限定されないが、このポリアリレートをを用いて塗工液を製造し、下地上に塗布して感光層を形成するのが好ましい。すなわち、単層型の電子写真感光体においては電荷輸送物質、電荷発生物質、上記のような特定のポリアリレート及び溶媒とより塗工液を製造し、基板上に塗布して感光層を形成する。また、積層型の電子写真感光体においては電荷輸送物質、上記のような特定のポリアリレート及び溶媒とより塗工液を製造し、下地上に塗布して電荷輸送層を形成する。この際、本発明の効果を阻害しない範囲で他のバインダー樹脂を混合するなどの方法で使用することもできる。また、酸化防止剤などを添加することも可能である。

【0019】本発明の電子写真感光体を構成する導電性基板材料としては、公知のものを各種使用することができる。例えば、アルミニウム、真鍮、銅、ニッケル、鋼などの金属板、これらのドラム若しくは金属シートが挙げられる。また、プラスチックシート上にアルミニウム、ニッケル、クロム、パラジウム、グラファイトなどの導電性物質を蒸着、スパッタリング、塗布などによりコーティングするなどして導電化処理を施したもの、金属ドラムの表面を電極酸化などにより金属酸化物処理したもの、あるいはガラス、プラスチック板、布、紙などの基板に導電化処理を施したものなどを使用することができる。

【0020】積層型電子写真感光体において、電荷輸送層は少なくとも電荷輸送物質を有する層であり、また、電荷発生層はその下地上に真空蒸着、スパッタ法などにより電荷発生物質の層を形成するか、又はその下地上に

電荷発生物質をバインダー樹脂を用いて結着してなる層を形成することによって得ることができる。バインダー樹脂を用いた電荷発生層の形成方法としては、公知の各種方法を用いることができるが、通常、電荷発生物質をバインダー樹脂と共に適当な溶媒に分散又は溶解した塗工液を、下層上に塗布し、乾燥させる方法が好適に使用される。

【0021】上記電荷発生物質としては、公知のものなど各種使用することができる。具体的には、非晶質セレン、三方晶セレンなどのセレン単体、セレン-テルルなどのセレン合金、As₂Se₃などのセレン化合物若しくはセレン含有組成物、酸化亜鉛、CdS-Seなどの第II族及び第IV族元素からなる無機材料、酸化チタンなどの酸化物系半導体、アモルファスシリコンなどのシリコン系材料などの各種無機材料、金属もしくは無金属フタロシアニン、シアニン、アントラセン、ビスアゾ化合物、ピレン、ペリレン、ビリリウム塩、チアビリリウム塩、ポリビニルカルバゾール、スクエアリウム顔料などの各種有機材料が挙げられ、これらの電荷発生物質を1種類だけで用いることもできし、複数以上混合するなどして併用しても差し支えない。

【0022】上記の積層型電子写真感光体の電荷発生層におけるバインダー樹脂としては、特に制限がなく、公知のものを使用することができる。例えば、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、ABS樹脂などの熱可塑性樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を使用することができる。なお、上記電荷発生層におけるバインダー樹脂として、本発明の1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルキルシクロアルカンを構造単位に含むポリアリレートをすることもできる。

【0023】積層型電子写真感光体における電荷輸送層は、下地上に電荷輸送物質をバインダー樹脂で結着してなる層を形成することによって得られる。この電荷輸送層の作製方法としては、公知の方法を使用することができる。通常、電荷輸送物質と1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルキルシクロアルカンを構造単位に含むポリアリレートを適当な溶媒に分散若しくは溶解した塗工液を下地層となる基板に塗布し、乾燥して方式が好ましく使用される。

【0024】前記電荷輸送物質としては、従来用いられている電子輸送物質や正孔輸送物質が挙げられる。電子輸送物質を例示すると、クロラニル、プロマニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5,

7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2、4、7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2、4、5、7-テトラニトロキサントン、2、4、9-トリニトロチオキサントンその他に、3、5-ジメチル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4', 4'-ジフェノキノンなどのジフェノキノン誘導体などの電子吸引物質やこれらの高分子物質などが挙げられ、これらは1種類で使用するもよく複数以上混合するなどして使用してもよい。

【0025】前記正孔輸送物質を例示すると、ビレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、p-ジェチルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジェチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、p-ピロリジノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、1、3、3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジェチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノ-2-ヒドラゾン、1-フェニル-1、2、3、4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアリデヒド-1', 1'-ジフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン類、2、5-ビス(p-ジェチルアミノフェニル)-1、3、4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾン、1-[キノリル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[レビジル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-メトキシ-ビリジル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(5)]-3-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(α -メチル-p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのビ

ラゾリン類、2-(p-ジェチルアミノスチリル)- δ -ジェチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジェチルアミノフェニル)-4-(p-ジェチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾールなどのオキサゾール化合物、2-(p-ジェチルアミノスチリル)-6-ジェチルアミノベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、ビス(4-ジェチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタンなどのトリアリールメタン系化合物、1、1-ビス(4-N、N-ジェチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1、1、2、2-テトラキス(4-N、N-ジェチルアミノ-2-メチルフェニル)エタンなどのポリアリールアミン類、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(メチルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(エチルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(プロピルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(ブチルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(イソプロピルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(tert-ブチルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(イソブチルフェニル)ベンジジン、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(クロロフェニル)ベンジジンなどのベンジジン系化合物、あるいはブタジエン系化合物、トリフェニルアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、有機ポリシラン、ビレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられ、これらは、1種類で使用するも複数混合するなどして使用することも可能である。

【0026】積層型電子写真感光体の電荷発生層及び電荷輸送層、又は、単層型電子写真感光体の感光層を作製する際に使用することができる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどのアルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロイソプロパノールなどのハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒やそのほかアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジェチルホルムアミドなどが挙げられ、これらは単独で使用するも複数以上混合するなどして使用してもよい。

【0027】各層の塗布は公知の各種塗布装置を使用して行うことができる。例えば、アプリケーター、スプレ

ーコーター、バーコーター、チップコーター、ロールコーター、ディップコーター、ドクタブレードなどが挙げられる。

【0028】本発明の電子写真感光体は、特定の化学構造を有するポリアリレートを感光層のバインダー樹脂に用いることによって、電荷発生物質や電荷輸送物質との相溶性や溶媒との親和性が向上するため、感光層作製時に塗工液がゲル化したり、樹脂が結晶化したりすることがなく、感光層と下地層との密着性能が良好であり、感光層は機械的強度に優れている。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によって詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明の電子写真感光体の評価方法を次に記す。

(a) 塗工液の安定性

塗工液を1ヶ月間放置し、液が白濁又はゲル化が起こったかどうか目視にて判断した。

(b) 塗布時の結晶化の有無

電荷発生層に塗工液を塗布した後、膜が白濁したか否かを目視で判断した。

(c) 電子写真特性評価

川口電気製作所製静電気帯電試験装置を用いて、-6 kVのコロナ放電を行い、初期表面電位 (V_0)、5秒間の光照射後の残留電位 (V_5)、半減露光量 ($E_{1/2}$) を測定した。

(d) 感光層の耐摩耗性

スガ試験機(株)製、スガ摩耗試験機を用い、200 gの荷重をかけた摩耗紙上に試料を1200回往復させ、その後の摩耗量の変化を測定した。

【0030】実施例1

1500 mlの容器に600 mlの水を添加した後、水酸化ナトリウム11.05 g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン20.72 g、p-tert-ブチルフェノール0.21 gを溶解させ、さらに二価フェノールに対し0.5 mol %分の重合触媒(トリメチルベンジルアンモニウムクロライド)を添加し、激しく攪拌する。別に、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの等量混合物(以下にMPCと略称)を14.16 g 40 測り取り、300 mlの塩化メチレンに溶解させる。この塩化メチレン溶液を先に調製した攪拌下のアルカリ水溶液に添加し、重合を開始した。重合反応温度は25℃以下になるように調整した。重合時間は3時間行い、その後、系内に酢酸を添加することによって重合反応を終了した。水相が中性になるまで水で洗浄を繰り返した。洗浄終了後、攪拌下のメタノール中にゆっくり添加し、ポリアリレートを沈澱させた。さらにろ別、乾燥することによって、ポリアリレート30 gを得た。得られたポリアリレートをテトラクロロエタン溶媒を用いて、25 50

℃でインヘレント粘度を測定したところ、0.825であった。

【0031】実施例2

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン20.42 g、p-tert-ブチルフェノール0.52 g、MPC14.16 g、水酸化ナトリウム10.89 g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.623であった。

10 【0032】実施例3

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン20.22 g、p-tert-ブチルフェノール0.71 g、MPC14.16 g、水酸化ナトリウム10.79 g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.421であった。

【0033】実施例4

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン4.70 g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン14.28 g、p-tert-ブチルフェノール0.59 g、MPC16.29 g、水酸化ナトリウム8.02 g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.686であった。

【0034】実施例5

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン11.12 g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン8.45 g、p-tert-ブチルフェノール0.56 g、MPC15.42 g、水酸化ナトリウム9.19 g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.652であった。

【0035】実施例6

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン16.89 g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.21 g、p-tert-ブチルフェノール0.53 g、水酸化ナトリウム10.25 g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.646であった。

【0036】実施例7

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン10.75 g、2,2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン9.17 g、p-tert-ブチルフェノール0.54 g、MPC14.91 g、水酸化ナトリウム9.74 g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.

578であった。

【0037】実施例8

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン10.59g, 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン9.46g, p-tert-ブチルフェノール0.53g, MPC14.70g, 水酸化ナトリウム10.17g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.519であった。

【0038】比較例1

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン20.93g, MPC14.16g, 水酸化ナトリウム11.16g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は1.246であった。

【0039】比較例2

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチルシクロヘキサン19.93g, p-tert-ブチルフェノール1.00g, MPC14.16g, 水酸化ナトリウム10.63g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.211であった。

【0040】比較例3

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン18.55g, p-tert-ブチルフェノール0.61g, MPC16.93g, 水酸化ナトリウム7.34g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.699であった。

【0041】比較例4

2, 2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン19.36g, p-tert-ブチルフェノール0.57g, MPC15.73g, 水酸化ナトリウム8.03g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.687であった。

【0042】比較例5

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン19.67g, p-tert-ブチルフェノール0.55g, MPC15.27g, 水酸化ナトリウム8.97g使用した以外は実施例1と同様の方法でポリアリレートを得た。この試料のインヘレント粘度は0.541であった。

【0043】比較例6

三つ口フラスコに攪拌機、温度計、ガス導入管、排気管をつける。この三つ口フラスコに600mlの水を添加

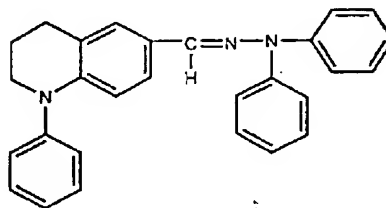
した後、水酸化ナトリウム11.26g、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン26.09g, p-tert-ブチルフェノール0.86gを溶解させ、さらに二価フェノールに対し0.5mol%分の重合触媒(トリメチルベンジルアンモニウムクロライド)を添加した。その後、300mlの塩化メチレンを系内に添加し、これを激しく攪拌しながらホスゲンガスを導入した。ホスゲンはボンベから空の洗気びん、水を入れた洗気びん、空の洗気びんを通してフラスコ内に導入した。

10 ホスゲンガス導入中の反応温度は25℃以下になるように調整した。重縮合反応の進行と共に系内の有機相の粘度が上昇してくる。ホスゲンガスは、ホスゲン-塩化水素錯体の黄色が消えるまで添加した。その後、酢酸を添加することによって重縮合反応を終了し、水相が中性になるまで水で洗浄を繰り返した。洗浄終了後、攪拌下のメタノール中にゆっくり添加し、ポリカーボネートを沈澱させた。さらにろ別、乾燥することによって、ポリカーボネート30gを得た。得られたポリカーボネートをテトラクロロエタン溶媒を用いて、25℃でインヘレント粘度を測定したところ、0.702であった。

【0044】以上の実施例1~8、比較例1~6で合成したポリアリレート又はポリカーボネートを用い、電荷輸送物質として式(3)に示す化合物を用い、ポリアリレート又はポリカーボネート：電荷輸送物質：塩化メチレン=1：1：8(重量比)の溶液を調整し、塗工液とし、この塗工液をアルミニウム製導電性基板上に形成したオキソチタニウムフタロシアニンの約0.5μmの電荷発生層上に浸漬塗工法により塗布し、乾燥した後、20μmの電荷輸送層を設けて積層型電子写真感光体を製造した。

【0045】

【化3】



(3)

40 【0046】表1に実施例1~8、比較例1~6で合成したポリアリレート又はポリカーボネートの製造条件と η_{inh} を、表2に塗工液の安定性と塗布時の結晶化の有無を、表3に初期表面電位(V_s)、5秒間の光照射後の残留電位(V_r)及び半減露光量($E_{1/2}$)を、表4に電荷輸送層の耐摩耗性の結果を示した。

【0047】

【表1】

	二価フェノールの割合 (mol比)	PTBP添加量 (mol%対全OH基)	η_{inh}
実施例1	TMBPZ:BPA=10:0	2	0.825
実施例2	TMBPZ:BPA=10:0	5	0.623
実施例3	TMBPZ:BPA=10:0	7	0.421
実施例4	TMBPZ:BPA=2:8	5	0.686
実施例5	TMBPZ:BPA=5:5	5	0.652
実施例6	TMBPZ:BPA=8:2	5	0.578
実施例7	TMBPZ:BPC=5:5	5	0.578
実施例8	TMBPZ:BPZ=5:5	5	0.519
比較例1	TMBPZ:BPA=10:0	0	1.246
比較例2	TMBPZ:BPA=10:0	10	0.211
比較例3	TMBPZ:BPA=0:10	5	0.689
比較例4	TMBPZ:BPC=0:10	5	0.687
比較例5	TMBPZ:BPZ=0:10	5	0.541
比較例6	TMBPZ:BPA=0:10 (PC)	5	0.702

TMBPZ : 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン

BPA : 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを表す。

BPC : 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを表す。

BPZ : 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを表す。

PC : ポリカーボネートを表す。

【0048】

【表2】

塗工液の特性

	塗工液のゲル化の有無	塗布時の結晶化の有無
実施例1	◎ : ゲル化なし	◎ : 結晶化せず
実施例2	◎	◎
実施例3	◎	◎
実施例4	◎	◎
実施例5	◎	◎
実施例6	◎	◎
実施例7	◎	◎
実施例8	◎	◎
比較例1	◎	× 結晶化
比較例2	× : ゲル化または白化	◎
比較例3	×	×
比較例4	×	◎
比較例5	◎	◎
比較例6	×	×

【0049】

【表3】

30

40

電子写真特性評価

	初期表面電位 V_0 (V)	残留電位 V_R (V)	半減露光量 $E_{1/2}$ (LUX/秒)
実施例 1	- 7 7 1	- 1	0. 9 1
実施例 2	- 7 7 0	- 1	0. 9 1
実施例 3	- 7 7 1	- 2	0. 9 1
実施例 4	- 7 4 2	- 4	0. 8 7
実施例 5	- 7 5 5	- 3	0. 8 8
実施例 6	- 7 6 7	- 2	0. 9 1
実施例 7	- 7 6 0	- 2	0. 8 9
実施例 8	- 7 7 3	- 1	0. 9 2
比較例 1	- 7 6 9	- 2	0. 8 9
比較例 2	- 7 7 1	- 3	0. 9 0
比較例 3	- 7 5 2	- 5	0. 8 4
比較例 4	- 7 4 6	- 4	0. 8 6
比較例 5	- 7 4 4	- 3	0. 9 2
比較例 6	- 7 5 2	- 5	0. 8 4

【 0 0 5 0 】

* * 【 表 4 】

摩耗特性

	摩耗量 (mg)		摩耗量 (mg)
実施例 1	1. 5 2	実施例 8	1. 5 2
実施例 2	1. 5 1	比較例 1	1. 5 2
実施例 3	1. 5 2	比較例 2	1. 7 0
実施例 4	1. 7 2	比較例 3	2. 1 6
実施例 5	1. 6 3	比較例 4	1. 8 0
実施例 6	1. 5 7	比較例 5	1. 8 4
実施例 7	1. 5 2	比較例 6	2. 3 2

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】以上のように構成されているので、本発明の電子写真感光体においては、感光層の作製時に塗工液がゲル化したり、感光層内におけるバインダー樹脂が

結晶化したりすることがなく、感光層と下地との密着性が良好で感光層が機械的強度に優れて耐刷性が良好で、長時間にわたって優れた電子写真特性を維持し得る。